

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-243114

(43)Date of publication of application : 03.12.1985

(51)Int.Cl.

C08G 59/68
 // C09D 3/58
 C09J 3/16
 H01B 3/40
 H01L 23/30

(21)Application number : 59-099092

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.1984

(72)Inventor : SAKAMOTO JUNICHI
 MIYAKE HIDEO

(54) CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled composition, consisting of a specific epoxy compound, photopolymerizable compound and thermal polymerization initiator, primarily curable by active rays, e.g. ultraviolet rays, and completely curable by heating, and having improved adhesive property and chemical and water resistance, etc.

CONSTITUTION: A curable resin composition obtained by incorporating (A) an epoxy compound having at least two epoxy groups in the molecule with (B) a photopolymerizable compound having one or more carboxyl groups in the molecule, e.g. acrylic acid, methacrylic acid and a compound expressed by the formula (R1 is H or methyl; R2 and R3 are general residue; A is ester bond; m and n are integers 1W3) alone or together with (C) a photopolymerizable compound other than the component (C), and further adding (D) a thermal polymerization initiator, e.g. a peroxy ester or peroxyketal, thereto. The compounding ratio of the components is preferably as follows; 20:80W80:20 weight ratio between the components (A) and the total of the components (B) and (C), and the amount of the component (D) is 0.5W10wt% based on the total of the components (A), (B) and (C).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-243114

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)12月3日

C 08 G 59/68
// C 09 D 3/58
C 09 J 3/16
H 01 B 3/40
H 01 L 23/30

6958-4J

6516-4J

7102-4J

8222-5E

R-7738-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 硬化型樹脂組成物

⑮ 特 願 昭59-99092

⑯ 出 願 昭59(1984)5月16日

⑰ 発 明 者 坂 本 淳 一 大津市堅田2丁目1番 C-304号

⑱ 発 明 者 三 宅 英 男 大津市あかね町17番13号

⑲ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

明 細 書

1. 発明の名称

硬化型樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(A)、分子内にカルボキシ基を有する光重合性化合物(B)又は該化合物(B)と他の光重合性化合物(C)との混合物およびパーオキシエステル類およびパーオキシケタール類から選ばれた熱重合開始剤(D)からなることを特徴とする硬化型樹脂組成物。

~~目的、紫外線硬化性~~

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は硬化型樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、紫外線などの活性光線により一次硬化し、次いで加熱により完全硬化する硬化型樹脂組成物に関するものである。

<従来技術との関係>

近年、省資源、無公害、安全性などの社会的要

請に伴い、いわゆる無溶剤型樹脂である紫外線硬化型樹脂の開発が活発に進められてきた。しかしながら、一般に紫外線硬化型樹脂には、紫外線が照射されにくい部分や紫外線の到達が不十分となる厚膜部分などは完全に硬化させることができないという致命的な欠陥がある。

その改良方法として、紫外線硬化と有機過酸化物による熱硬化を併用した公知の方法がある。この方法では、まず紫外線硬化により樹脂の流動性を失わせ、次いで有機過酸化物による熱硬化により完全硬化させるものであり、紫外線硬化型塗料などに応用されている。しかし、この方法には通常有機過酸化物を使用するため、1)保存安定性が悪い、2)接着性が劣る、3)熱硬化時、樹脂が発泡し易い、4)空気中の酸素により硬化が阻害されるなどの多くの欠点がある。

本発明者等は、このような従来の紫外線硬化型樹脂の欠陥を解決するため鋭意研究を重ねた結果、エポキシ化合物と分子内にカルボキシ基を有する光重合性化合物を含有する光重合性化合物から

なる硬化型樹脂組成物であれば、前記した従来の紫外線硬化型樹脂の欠陥が解決される事を見出し、先に提案した(特開昭59-43015号)。ところが、この硬化型樹脂組成物は、従来の紫外線硬化型樹脂に比較して肉厚部分の硬化性や各種基材との密着性において非常に優れたものであったが、紫外線などの活性光線が完全に遮光された場合の硬化性においては若干の問題点を残していることが判明した。

＜発明の目的＞

そこで本発明者らは紫外線などの活性光線が完全に遮光された状態であっても完全硬化物が得られ、併せて接着性、耐薬品性、耐水性、電気絶縁性などの諸性能に優れた硬化型樹脂組成物を得るべく、さらに鋭意研究を重ねた結果、エポキシ化合物と分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物を含有する光重合性化合物にパーオキシエステル類および/またはパーオキシケタール類から選ばれた熱重合開始剤を添加することにより紫外線などの活性光線が完全に遮光された状態であ

っても完全硬化しうる硬化型樹脂組成物が得られることを見出し、ようやく本発明に到達した。

＜発明の構成の説明＞

すなわち本発明は分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(A)、分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)または該化合物(B)と他の光重合性化合物(C)との混合物およびパーオキシエステル類およびパーオキシケタール類から選ばれた熱重合開始剤(D)からなることを特徴とする硬化型樹脂組成物である。

本発明で使用する分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(A)とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物であり、そのエポキシ当量は100~4000、好ましくは100~1000である。

代表的な化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ハロゲン化ビスフェノールAなどのジグリシジルエーテルであるビスフェノール型エポキシ樹脂やフェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのポリグリシジルエーテル

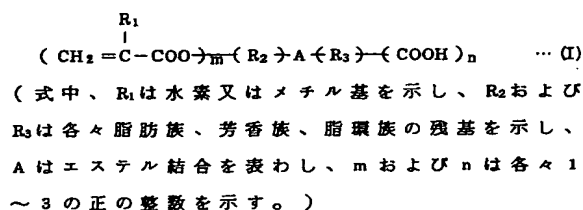
であるノボラック型エポキシ樹脂を代表とする2価以上の多価フェノール類のポリグリシジルエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパンなどの2価以上の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル類などがある。これらのエポキシ化合物は単独にまたは2種以上併用して使用することができる。

また、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテルなどの分子内にエポキシ基を1個有するエポキシ化合物を併用して使用することもできる。

これらの分子内に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の中で好ましいエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、フェノールノボラック型ポリエポキシ化合物、クレゾールノボラック型ポリエポキシ化合物などがあげられる。

本発明で使用する分子内に1個以上のカルボキ

シル基を有する光重合性化合物(B)としては、例えば、(i)アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸系化合物類や(ii)次の一般式(I)で表わされる化合物がある。



一般式(I)において、 R_2 は炭素原子数2~10である2~4価の炭化水素基またはヒドロキシル基含有炭化水素基であることが好ましく、 R_3 は炭素原子数2~10である2~4価の脂肪族多塩基酸残基、炭素原子数6~15である2~4価の芳香族多塩基酸残基または炭素原子数6~10である2~4価の脂環族多塩基酸残基であることが好ましい。

一般式(I)で表わされる化合物としては、例えば

次のような化合物がある。

$m = 1$ 、 $n = 1$ の化合物としては、例えば、コハク酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、(アクリロイルオキシエチルエステルおよびメタクリロイルオキシエチルエステルを示す。以下同様に略記する。)フタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、マレイン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、テトラヒドロフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、ヘキサヒドロフタル酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、エンドービスクロ(2・2・1)-5-ヘプテン-2,3-ジカルボン酸モノ(メタ)アクリロイルオキシエチルエステル、テトラヒドロフタル酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシ-1-(フェノキシメチル)エチルエステル、フタル酸モノ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステル、コハク酸モノ-2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルエステルなどがある。

$m = 3$ 、 $n = 2$ の化合物としては、例えば、トリメリット酸モノ-[3,4,5-トリス(メタ)アクリロイルオキシネオペンチル]エステルなどがある。

$m = 3$ 、 $n = 3$ の化合物としては、例えば、ピロメリット酸モノ-[3,4,5-トリス(メタ)アクリロイルオキシネオペンチル]エステルなどがある。

光重合性化合物(B)としては、前述の化合物の中で、特に(ii)のものが好ましい。これらの分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)は単独にまたは2種以上併用して、または後記する他の光重合性化合物(C)の1種または2種以上と併用して使用される。

本発明で使用する光重合性化合物(B+C)中に占める分子内に1個以上のカルボキシル基を含有する光重合性化合物(B)の配合量は10~100重量%である。その配合量が10重量%未満の場合は、得られる樹脂組成物の硬化性が著しく劣る。

本発明で使用する光重合性化合物(C)とは分子内

$m = 1$ 、 $n = 2$ の化合物としては、例えば、トリメリット酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなどがある。 $m = 1$ 、 $n = 3$ の化合物としては、例えば、ピロメリット酸モノ-2-(メタ)アクリロイルオキシエチルエステルなどがある。

$m = 2$ 、 $n = 1$ の化合物としては、例えば、フタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、メチルテトラヒドロフタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、テトラヒドロフタル酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステル、コハク酸モノ-[2,3-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソプロピル]エステルなどがある。

$m = 2$ 、 $n = 2$ の化合物としては、例えば、トリメリット酸モノ-[4,5-ビス(メタ)アクリロイルオキシネオペンチル]エステル、トリメリット酸モノ-[3,4-ビス(メタ)アクリロイルオキシイソブチル]エステルなどがある。

に1個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物である。

分子内に1個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、 n -および1-プロピル(メタ)アクリレート、 n -、sec-およびt-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、などのアルキル(メタ)アクリレート類、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類、あるいはポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアリレングリコールモノ(メタ)アクリレート類、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートなどの複素環含有(メタ)アクリレート類、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノアルキル(メタ)アクリレート類、

(ii)ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物などのビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のモノ(メタ)アクリレート類、(iii)ジイソシアネート化合物と1個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレート類を反応させて得られる分子内に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性モノ(メタ)アクリレート類、(iv)分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸またはメタクリル酸を反応させて得られるエポキシモノ(メタ)アクリレート類、および(v)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルモノ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に2個の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレング

リコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート類、(ii)ビスフェノールAのエチレンオキシドおよびプロピレンオキシド付加物などのビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物のジ(メタ)アクリレート類、(iii)ジイソシアネート化合物と2個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレート類を反応させて得られる分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基

を有するウレタン変性ジ(メタ)アクリレート類、(iv)分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸または／およびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシジ(メタ)アクリレート類、(v)カルボン酸成分としてアクリル酸またはメタクリル酸および多価カルボン酸とアルコール成分として2価以上の多価アルコールとを反応させて得られるオリゴエステルジ(メタ)アクリレート類などがある。

分子内に3個以上の光重合性二重結合を有する光重合可能な化合物としては、例えば、(i)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの3価以上の脂肪族多価アルコールのポリ(メタ)アクリレート類、(ii)ジイソシアネート化合物と3個以上のアルコール性水酸基含有化合物を予め反応させて得られる末端イソシアネート基含有化合物に、さらにアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレートを反応させて得られる分子内

に3個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタン変性ポリ(メタ)アクリレート類、(iii)分子内に3個以上のエポキシ基を有する化合物にアクリル酸または／およびメタクリル酸を反応させて得られるエポキシポリ(メタ)アクリレート類などがある。

本発明で使用するエポキシ化合物(A)と前記した分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)または(B)と他の光重合性化合物(C)との混合物との配合比はエポキシ化合物(A):光重合性化合物〔(B)または(B)+(C)〕=10:90~90:10(重量比)の範囲であり、好ましくはエポキシ化合物(A):光重合性化合物〔(B)または(B)+(C)〕=20:80~80:20(重量比)の範囲である。エポキシ化合物(A)の配合量が10重量%未満では、前記した分子内にカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)とエポキシ化合物(A)との反応が実質的に少なすぎ、接着性、耐熱性などに優れた硬化物が得がたい。また、エポキシ化合物(A)の配合量が90重量%を超える場合は、硬化型樹脂組成物とし

ての粘度が高くなり、取扱い性に欠けるとともに、活性光線による硬化反応の利点、すなわち速硬化性を生かし得ない。

本発明で使用する熱重合開始剤(D)はパーオキシエステル酸およびパーオキシケタール類から選ばれた化合物である。これら2種の有機過酸化化合物のみが効果を示し、他の有機過酸化化合物を使用しても、遮光部の硬化性が十分でない。

パーオキシエステル類としては α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、 α -ブチルパーオキシオクテート、 α -ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ α -ブチルジパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネートなどがあげられ、パーオキシケタール類としては1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ビス(α -ブチル

ルパーオキシ)シクロヘキサノール、2,2-ビス(α -ブチルパーオキシ)オクタン、 n -ブチル-4,4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレレート、2,2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタンなどがあげられ、単独にまたは2種以上併用して使用される。

この熱重合開始剤(D)の配合量はエポキシ化合物(A)と光重合性化合物との総量に対して0.05~5重量%であり、好ましくは0.1~3重量%である。熱重合開始剤(D)の配合量が0.05重量%未満では遮光部の硬化性が低下し、完全硬化した硬化物が得がたい。また、熱重合開始剤(D)の配合量が5重量%を超える場合も硬化性が低下し、完全硬化した硬化物が得がたいと同時に、加熱時に樹脂の発泡および着色が著しくなる。

本発明において、電子線以外の活性光線を使用して一次硬化⁴³場合には光開始剤の添加が効果的である。

光開始剤としては、例えば、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類、ベンゾインメチルエ

ーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン- α -プロピルエーテル、ベンゾイン、 α -メチルベンゾインなどのベンゾイン類、9,10-アントラキノン、1-クロルアントラキノン、2-クロルアントラキノン、2-エチルアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾフェノン、 p -クロルベンゾフェノン、 p -ジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノンなどのプロピオフェノン類、ジベンゾスベロンなどのスベロン類、ジフェニルジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、チオキサントンなどの含イオウ化合物類、メチレンブルー、エオシン、フルオレセインなどの色素類などがあげられ、単独にまたは2種以上併用して使用される。

この光開始剤の配合量はエポキシ化合物(A)と光重合性化合物との総量に対して0.05~20重量%であり、好ましくは、0.5~10重量%である。

本発明においてはエポキシ基とカルボキシル基との反応を促進させる必要がある場合はさらに反応促進剤の添加が効果的である。反応促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、 N,N -ジメチルアミノエタノール、 N,N -ジエチルアミノエタノール、 N,N -ジプロピルアミノエタノールなどの第3級アミン類、トリジメチルアミノメチルフェノールのトリアセテートおよびトリベンゾエートなどの第3級アミン塩類などがあり、単独にまたは2種以上併用して使用される。

これら反応促進剤の添加量はエポキシ化合物(A)と光重合性化合物との総量に対して0.05~5重量%であり、好ましくは0.1~3.5重量%である。

本発明の硬化型樹脂組成物は室温または必要により加温下で攪拌混合することにより容易に製造される。製造時の熱重合や貯蔵中の暗反応を防止

するために、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、1-ブチルカテコール、p-ベンゾキノン、2,5-ヒープチル-ハイドロキノン、フェノチアジンなどの公知の熱重合防止剤を添加するのが望ましい。その添加量は本発明に使用する光重合性化合物に対し0.001~0.1重量%であり、好ましくは0.001~0.05重量%である。

本発明の硬化型樹脂組成物には上記添加剤の他に、公知の着色剤、表面平滑剤、消泡剤などの各種添加剤を必要に応じて添加することができる。

本発明の硬化型樹脂組成物の硬化方法は、まず活性光線の照射によりカルボキシル基を有する光重合性化合物(B)あるいは(B)と他の光重合性化合物(C)との混合物を重合させカルボキシル基含有重合物とし、次いで加熱によりエポキシ化合物(A)と上記重合物に含有されるカルボキシル基とを反応させて完全硬化させる2段階から成る。

光重合反応条件としては、光量20mW/cm²~200mW/cm²において、時間0.1秒~5分が好ましい。また熱硬化反応条件としては温度40℃~250℃

において、時間10秒~120分が好ましい。

本発明の硬化型樹脂組成物は、紫外線、電子線などの活性光線を照射して重合反応を誘起させる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが使用される。電子線を照射する場合には必ずしも光開始剤は必要としない。

加熱に用いられる熱源としては、例えば、赤外線ヒーター、熱風加熱、高周波加熱などの公知の加熱方法が使用される。

<発明の効果>

本発明の硬化型樹脂組成物は紫外線硬化型樹脂組成物あるいは紫外線硬化と有機過酸化物による熱硬化とを併用した従来の紫外線熱硬化型樹脂組成物とは本質的に異なる硬化反応で硬化され、接着性、耐薬品性、耐水性、透明性および電気絶縁性などの諸性能に優れた最終硬化物を得ることができる。

本発明の及ぼす特に優れた効果としては次の点

があげられる。

1) 本発明の熱重合開始剤(D)を用いることにより、紫外線などの活性光線が照射されにくい肉厚部分や完全に遮光された部分であっても樹脂の完全硬化物を得ることができ、併せて紫外線硬化型樹脂の特長である速硬化性を有している。

2) エポキシ化合物(A)と光重合性化合物(B)または(B)と(C)の混合物は相溶性が良好であり、樹脂組成物の粘度は自由に調整できる。

3) 多量の充てん剤が配合される場合や、肉厚部であっても紫外線照射により極く短時間のうちに樹脂の流動性が失われるため、直ちに次工程へ移すことができ、従来の熱硬化型樹脂あるいは紫外線熱硬化併用型樹脂と比較して大巾な生産性向上が可能である。

4) 本発明の樹脂組成物は各種プラスチック、セラミック、ガラス、金属などの密着性も優れている。

本発明の硬化型樹脂組成物はこのような長所を生かして、IC、LSI、ダイオード、サイリス

タ、ハイラリッドIC、抵抗器、コンデンサー、発光ダイオード、液晶表示素子、光センサー、圧力センサー、湿度センサーなどの電子部品の封止被覆用途に使用される。また、塗料用途、インキ用途、接着用途などの分野にも使用可能である。

<実施例>

以下、本発明を具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明はそれらの実施例に何ら限定されるものではない。

実施例中、部および%とあるのは各々重量部および重量%を示す。硬化型樹脂組成物の樹脂特性およびその硬化物の性能は次の方法により測定した。

1) 粘度：JIS K 6901に準じてブルックフィールド型粘度計を用いて、25℃で測定した。

2) 硬度：JIS K 6919に準じてパーコール硬度を測定した。

3) 耐薬品性：硬化物を25℃の各種試薬に浸漬し、24時間後の外観の異常の有無を判定した。

4) 接着性：ゴバン目セロファンテープ剥離試験

により測定した。

5) 耐水性：硬化物を沸騰水中に60分間浸漬し、外観の異常の有無を判定した。

6) 光透過率：厚さ3mmの硬化物の光透過率を日立製作所製124型分光光度計を用いて波長700nmにおいて測定した。

7) 電気絶縁性：JIS K 6911に準じて厚さ3mmの注型板を作成し体積固有抵抗値を測定した。

実施例1

ビスフェノールA型エポキシ化合物であるエビコート1001(油化シェルエポキシ(株)製)100部、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル48部およびテトラヒドロフルフリルアクリレート70部を攪拌容器に仕込み、80℃で混合攪拌し、透明な樹脂組成物(1)を得た。得られた樹脂組成物(1)の粘度は15ボイズであった。この樹脂組成物(1)100部に対し熱重合開始剤として α -ブチルパーオキシベンゾエート0.5部、光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン0.5部および硬化促進剤としてN,N-ジエチ

ルアミノエタノール0.5部を配合して本発明の硬化型樹脂組成物(a)を得た。次いで縦10cm、横10cm、厚さ3mmのスペーサーをはさんだ2枚のガラス板の間に得られた樹脂組成物(a)を注入してから、ガラス板の半分をアルミ箔で覆い完全に遮光される状態にした後、80mw/cmの紫外線を42秒間照射し、次いで120℃で30分間加熱して縦10cm、横10cm、厚さ3mmの注型板を作製した。得られた注型板の露光部および遮光部の性能を第1表に示した。

第 1 表

実施例 1	パーコル硬度	光透過率(%)	電気絶縁性 (Ω -cm)
注型板の露光部	20	87	1.5×10^{15}
遮光部	20	85	1.5×10^{15}

実施例2、比較例1、2

ビスフェノールA型エポキシ化合物であるエビコート828(油化シェルエポキシ(株)製)95部、コハク酸モノアクリロイルオキシエチル108部を攪拌容器に仕込み、室温で混合攪拌し、透明な樹脂

組成物(2)を得た。得られた樹脂組成物(2)の粘度は12ボイズであった。この樹脂組成物(2)100部に対して光開始剤としてベンジルジメチルケタール0.5部、硬化促進剤としてベンジルジメチルアミン0.5部を配合し、更に実施例2では熱重合開始剤として1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを1.0部、比較例1では熱重合開始剤としてシクロヘキサニパーオキサイドを1.0部および比較例2では熱重合開始剤としてメチルエチルケトンパーオキサイド1.0部を配合し硬化型樹脂組成物(b)(c)(d)を得た。次いで実施例1と同様にして厚さ3mmのスペーサーをはさんだ2枚のガラス板の間に得られた樹脂組成物(b)(c)(d)をそれぞれ注入してからガラス板の半分が遮光される状態にした後、80mw/cmの紫外線を42秒間照射し、次いで120℃で30分間加熱して縦10cm、横10cm、厚さ3mmの注型板を作製した。得られた注型板の露光部および遮光部の性能を第2表に示した。

第 2 表

実施例、 比較例	熱重合開始剤	注型板	パーコル硬度	光透過率	電気絶縁性
実施例2	1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン	露光部	31	76	1×10^{15}
		遮光部	29	74	1×10^{15}
比較例1	シクロヘキサニパーオキサイド	露光部	29	75	1×10^{15}
		遮光部	0	70	1×10^{15}
比較例2	メチルエチルケトンパーオキサイド	露光部	30	75	1×10^{15}
		遮光部	0	72	1×10^{15}

実施例3～7、比較例3、4

ビスフェノールA型エポキシ化合物であるエビコート828(油化シェルエポキシ社製)38部、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル22部、ビスフェノールAエチレンオキサイド4モル付加ジアクリレート50部を攪拌容器に仕込み、室温で混合攪拌し、透明な樹脂組成物(3)を得た。得られた樹脂組成物(3)の粘度は13ボイズであった。この樹脂組成物(3)100部に対し光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノ

ン0.5部、硬化促進剤としてN,N-ジエチルアミノエタノール0.5部および熱重合開始剤として α -ブチルパーオキシベンゾエートまたは1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを0.02~8部配合し硬化型樹脂組成物(e)~(k)を得た。次いで実施例1と同様にして厚さ3mmのスペーサーをはさんだ2枚のガラス板の間に得られた樹脂組成物(e)~(k)をそれぞれ注入した後、ガラス板の半分を遮光し80mw/cm²の紫外線を42秒間照射し、次いで120℃で30分間加熱して縦10cm、横10cm、厚さ3mmの注型板を作製した。得られた注型板の露光部および遮光部の性能を第3表に示した。

第3表

実施例および比較例	樹脂組成物	パーオキサイド添加量(部)	1-ブチルパーオキシベンゾエート使用 パーコル硬度*		1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンの使用 パーコル硬度*	
			(20/0)		(20/0)	
比較例3	(e)	0.02	(20/0)		(20/0)	
実施例3	(f)	0.1	(20/10)		(20/10)	
" 4	(g)	0.3	(20/15)		(20/10)	
" 5	(h)	0.5	(20/20)		(20/20)	
" 6	(i)	1	(20/20)		(20/20)	
" 7	(j)	3	(20/10)		(20/10)	
比較例4	(k)	8	(5/0)		(5/0)	

*) (露光部/遮光部)のパーコル硬度を示す。

実施例8

ビスフェノールA型エポキシ化合物であるエピコート1001(油化シェルエポキシ社製)100部、フタル酸モノアクリロイルオキシエチルエステル50部、テトラヒドロフルフリルアクリレート70部を攪拌容器に仕込み、80℃で混合攪拌し、透明な樹脂組成物(4)を得た。得られた樹脂組成物(4)の粘度は47ボイズであった。この樹脂組成物(4)100部に対し光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン0.5部、硬化促進剤としてN,N-ジエチルアミノエタノール0.5部および熱重合開始剤として α -ブチルパーオキシベンゾエートを1.0部配合し本発明の硬化型樹脂組成物(1)を得た。次いで実施例1と同様にして紫外線照射および加熱を行った注型板を得た。得られた注型板の露光部および遮光部の性能を第4表に示した。

次に本発明の硬化型樹脂組成物(1)を用いて各種基材上に5cm×5cm(厚さ約20 μ)の大きさにスクリーン印刷を行い、印刷物の半分を遮光して

85mw/cm²の紫外線を42秒間照射し、次いで120℃で30分間加熱した後、各種基材との接着性を評価した。得られた結果を第5表に示した。

第4表

性 能	注型板露光部	注型板遮光部
パーコル硬度	25	25
耐薬品性	異常なし	異常なし
耐水性	異常なし	異常なし
光透過率(%)	89	87
電気絶縁性(Ω -cm)	3×10^{15}	3×10^{15}

特開昭60-243114(9)

第 5 表

基 材	接 着 性	
	スクリーン印刷 露 光 部	スクリーン印刷 遮 光 部
ガラス板	100/100	100/100
セラミック基板	100/100	100/100
ステンレス・スチール板	100/100	100/100
アルミ板	100/100	100/100
ガラス繊維強化エポキシ樹脂板	100/100	100/100
紙強化フェノール樹脂板	100/100	100/100
ポリエステルフィルム	100/100	100/100

った注型板を得た。得られた注型板の露光部および遮光部の性能を第6表に示した。

第 6 表

比較例番号	熱重合開始剤	(分 類)	バーコル硬度	
			露光部	遮光部
5	ベンゾイル パーオキシド	(シアシロニーオキシド)	25	0
6	ヒープチルヘイドロ パーオキシド	(ハイドロパーオキシド)	25	0
7	ヒープチルクミル パーオキシド	(シアアルキルパーオキシド)	25	0
8	シクロヘキサン パーオキシド	(ケトンパーオキシド)	25	0

比較例 5 ～ 8

実施例 8 で作製した樹脂組成物(4)100部に対し光開始剤として2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン0.5部、硬化促進剤としてN,N-ジエチルアミノエタノール0.5部を配合し硬化型樹脂組成物(4)を得た。次いで比較例5～8について第5表に示した熱重合開始剤を各々1.0部配合し、実施例1と同様にして紫外線照射および加熱を行

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.